

資料

ポジティブリスト制施行後（平成18年度-22年度）の残留農薬検査結果について

芦塚由紀・高橋浩司・新谷依子・中川礼子・堀 就英・平川博仙・梶原淳睦

平成18年のポジティブリスト制施行以降、200成分の項目について残留農薬の検査を実施してきた。制度施行後の5年間（平成18年度-22年度）に実施した検査結果をまとめ、農作物や農薬の種類毎に検出状況を集計した。作物別に農薬の検出率が高かったのは、玄米、野菜類、果実類であった。検出頻度が高かった農薬は、フルフェノクスロン、クロチアニジン、チアメトキサム、イミダクロプリドで、種類では殺虫剤が多かった。5年間の残留農薬の検出率は35%で、そのうち基準を超えて検出されたのは2%であった。ポジティブリスト制施行後の平成18、19年度は、一時的に農薬の検出率及び基準超過検体数は増加したが、その後は減少していた。

[キーワード：ポジティブリスト制、残留農薬、農作物、一斉分析、検査]

1 はじめに

平成18年5月29日に食品衛生法が改正され、食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品の規制にポジティブリスト制度が導入された。それに伴い、当所では検査体制をより充実するため、H18年度から検査農薬数及び検体数を拡大して農作物の残留農薬検査を実施してきた。残留農薬の分析法として以前から用いていたアセトニトリル/水抽出及び固相抽出管精製によるガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)を用いた一斉分析法¹⁾²⁾について、ポジティブリスト制に対応した検査を行うために改良を行った。さらに測定機器としてGC/MS/MS及び液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS/MS)を用い、検査農薬数を200農薬に拡大した³⁾。今回は、当所においてポジティブリスト制施行後の5年間に実施した農産物中の残留農薬検査結果についてまとめたので報告する。

2 実験方法

2・1 対象農作物

平成18年度から21年度までは各年度100検体、平成22年度は109検体の合計509検体を対象として検査を行った。対象農作物は県内で収去(採取)された野菜、果実、きのこ類等の農作物で、各年度において定められた福岡県食品衛生監視指導計画に基づいて、収去された検体である。

2・2 試薬及び前処理方法

試料約1kg(白菜とキャベツは4個)から、フードプロセッサで試料が均一になるように処理した。均一化した試料から20g(米は10g)を採取し、検査に使用した。

検査方法の詳細については前報³⁾に示した通りである。測定はGC/MS/MS及びLC/MS/MSで行った。定量はGC/MS/MSは内部標準法、LC/MS/MSは絶対検量線法により行い、GC/MS/MSで161成分、LC/MS/MSで39成分の合計200成分を定量した。測定農薬の項目は表1に示す。

2・3 測定機器

測定機器として、GC/MS/MSはバリアン社製(現ブルカー・ダルトニクス社)のCP-3800/1200を、LC/MS/MSはWaters社製Xevoを用いた。

3 結果

ポジティブリスト制施行以前は農薬約50成分について、制度が施行された平成18年度以降は200成分について残留農薬の検査を実施してきた。図1にポジティブリスト制施行前の5年間及び施行後の5年間における検体からの農薬の検出率を年度別に集計した結果を示す。ポジティブリスト制施行前の5年間(平成13-17年度)は、平成17年度を除き、農薬の検出頻度は10-25%と低めであったが、平成18及び19年度は45%を超える検出率であった。これは平成18年度から検査成分数が200成分に増大したことが影響したと考えられる。しかしながら、平成20年度からは20-30%に大きく減少している。

表2は基準を超えて検出された検体(平成18年度-22年度)を示す。制度施行前の5年間は基準を超えて検出された検体はなかったが、施行後の5年間では全検体の2%である11検体から基準値を超えて農薬が検出された。ポジティブリスト制が導入された平成18年度が最も多く、5検体から基準値を超えて農薬が検出され、検出濃度は基準値の2-60倍の超過であった。平成19年度は4検体で基準値の2-8.7倍、平成20年度、21年度は基準を超えたものはなかった。平成22年度は2検体から基準値を超えて検出され、

表1 測定の対象とした農薬（200成分）

BHC	エトリムホス	ジクロロボス	トリシクラゾール	フェンチオン	プロモプロビレート
DEF	エンドスルファン	シハロリン	トリチコナゾール	フェントエート	プロモホスメチル
EPN	オキサジアゾン	ジフェナミド	トリフロキシストロビン	フェンバレレート	ヘキサジノン
EPTC	オキサジキシル	ジフェノコナゾール	トルクロホスメチル	フェンプロコナゾール	ヘキサフルムロン
pp-DDD	オキサミル	シフルトリン	トルフェンピラド	フェンプロビモルフ	ベナラキシル
pp-DDE	オキシカルボキシシ	シフルフェナミド	ナフロアニリド	フェンメディファム	ベノキサコール
XMG	オキシフルオルフェン	ジフルベンズロン	ナフロバミド	フサライド	ベルメトリン
アクリナトリン	オリザリン	シプロコナゾール	ノルフルラゾン	プタフェナシル	ベンダイオカルブ
アゾコナゾール	カズサホス	シベルメトリン	バクロプロトラゾール	フラチオカルブ	ベンディメタリン
アジンホスメチル	カルバリル	シマジン	バラチオン	ブチレート	ベンフルラリン
アセタミプリド	カルフェントラゾンエチル	シメコナゾール	バラチオンメチル	ブピリメート	ベンフレセート
アセトクロール	カルボフラン	ジメタメトリン	ハルフェンプロックス	ブプロフェジン	ホサロン
アセフェート	キナルホス	ジメチピン	ビテルタノール	フラムプロップメチル	ホスチアゼート
アトラジン	キノキシフェン	ジメチルピホス	ビペロホス	フルアクリピリム	ホスファミドン
アニコホス	キノクラミン	ジメベレート	ピラクロホス	フルシトリネート	ホスメット
アバメクチン	キントゼン	シラフルオフェン	ピラゾホス	フルシラゾール	マラチオン
アトリン	クロキントセットメキシル	ダイアジノン	ピラゾリネート	フルトラン	マイクロフタニル
アルゼナルブ	クロチアニジン	チアクロプリド	ピリダフェンチオン	フルトリアホル	メタドホス
アレスリン	クロマフェノジド	チアベンダゾール	ピリダベン	フルバリネート	メタラキシル
イサゾホス	クロマゾン	チアメトキサム	ピリフェノックス(2)(E)	フルフェノクスロン	メチオカルブ
イソキサチオン	クロメプロップ	チオベンカルブ	ピリフタリド	フルミオキサジン	メチダチオン
イソキサフルトール	クロリダゾン	テクナゼン	ピリプロキシフェン	フルマイクロラックベンチル	メキシクロール
イソフェンホス	クロルタールジメチル	テトラクロルピホス	ピリミカーブ	プレチラクロール	メキシフェノジド
イソプロカルブ	クロルピリホス	テトラジホス	ピリミジフェン	プロチオホス	メミノストロビン
イソプロチオラン	クロルピリホスメチル	テニルクロール	ピリミホスメチル	プロバクロール	メラクロール
イブロジオン	クロルフェンピホス	テフコナゾール	ピンクロソリン	プロバニル	メフェナセト
イブロバリカルブ	クロルベンジレート	テブフェノジド	フェナリモル	プロバルキット	メプロニル
イブロベンホス	クロロプロファム	テブフェンピラド	フェントロチオン	プロピコナゾール	ラクトフェン
イミダクロプリド	シアゾファミド	テフルトリン	フェノキシカルブ	プロピザミド	ルフェヌロン
イミベンコナゾール	シアンホス	デルタメトリン	フェノチオカルブ	プロフェノホス	レナシル
インドキサカルブ	ジエトフェンカルブ	トラルコキシジム	フェノトリン	プロボキシル	
エスプロカルブ	ジクロフルアニド	トリアジメノール	フェノプロカルブ	プロマシル	
エチオン	ジクロホップメチル	トリアジメホス	フェリムゾン	プロメトリン	
エディフェンホスエトフメセート	ジクロラン	トリアレート	フェンシルホチオン	プロモブチド	

基準値の7-21倍であった。基準を超えて検出された農薬はフェリムゾンを除いてすべて殺虫剤であり、ルフェヌロン、EPNは各3件ずつの事例があった。基準超過の多くは一律基準の超過であった。いずれの検体も、一日摂取許容量（ADI）と比較すると健康に影響のない濃度と考えられたが、違反作物については行政指導（自主回収）の措置がとられた。

表3は5年間（平成18-22年度）における農作物の種類別の検体数、検出数及び検出率を示したものである。農薬が検出されたのは509検体中177検体、検出率は35%であった。検出率を作物の分類別にみると、米（玄米）類は62%（26検体中16検体）、野菜類は37%（353検体中129検体）、果実類は33%（95検体中31検体）、いも類は11%（9検体中1検体）、きのご類は0%（25検体中0検体）で、豆類は1検体で不検出であった。検出率で見ると米（玄米）類、野菜類、果実類が高く、きのご類、芋類は低い結果であった。野菜では、ねぎ、こまつな、ほうれんそう、きょうな（水菜）、チンゲンサイ、セロリ、はくさいなどの葉菜類が、果実では、ぶどう、オレンジ、かき、グレープフルーツが比較的検出率が高かった。一方、検体数が5検体以上の作物で農薬が検出されていないものは、キャベツ、たまねぎ、かぼちゃ、にんじんであった。

表4は農薬別に検出状況をまとめたものを示す。種類別では殺虫剤が231件（複数検出された農薬も含めた延べ検出数）で最も多く、殺菌剤が53件、除草剤は3件であった。複数の農薬が検出された検体は74検体で、最高で5種類の

農薬が検出された検体があった。最も多く検出された農薬はフルフェノクスロンであった。主に野菜から検出され、特にほうれん草、ねぎ、レタス、小松菜などの葉菜類から高頻度に検出された。クロチアニジン、チアメトキサムはねぎから、フェリムゾンは玄米からの検出率が高く、イミダクロプリドは多くの種類の作物から検出されていた。その他の特徴として、ピリダベンはトマトから、メタラキシルはきゅうりから、シフルトリンはぶどうからの検出が多かった。防ばい剤としても使用されるチアベンダゾールはいずれも輸入の果実類から検出された。また、殺虫剤のクロルピリホスもいずれも輸入の果実類からの検出であった。

4 考察

ポジティブリスト制施行後の平成18年度から22年度の残留農薬の検出率は35%で、基準を超えて検出されたのは2%であった。ポジティブリスト制が施行された直後の平成18、19年度は、一時的に農薬の検出率及び基準超過検体数は増加したが、その後は減少している。これは監視業務や農薬適正使用の強化など、ポジティブリスト制についての行政指導面及び生産者の意識向上の双方からの効果が現れたものと思われる。今回まとめた5年間の検査結果では、検査を行った農薬200成分の26.5%である53成分が検出されていた。今後も検査可能な農薬数を増やし、GC/MS/MS及びLC/MS/MS等の高精度な測定機器を活用した多成分一斉分析により、多くの農薬をモニタリングすることが重要であると考えられる。検査対象成分や対象作物については

今後も当県における検出状況、他県における検出状況、農薬の使用状況等を考慮して検討していく必要があると考えられる。

文献

1) 中川礼子:アセトニトリル/水抽出- 固相抽出管精製による残留農薬の簡易分析法, 福岡県保健環境研究所年報

第28号, 83-88, 2001.

2) 芦塚由紀, 中川礼子:GC/MSによる農作物中残留農薬の一斉分析法の検討, 福岡県保健環境研究所年報第30号, 109-116, 2003.

3) 村田さつきら:ポジティブリスト制に対応したGC/MS及びLC/MSによる残留農薬一斉分析法の検討, 福岡県保健環境研究所年報第34号, 67-72, 2007.

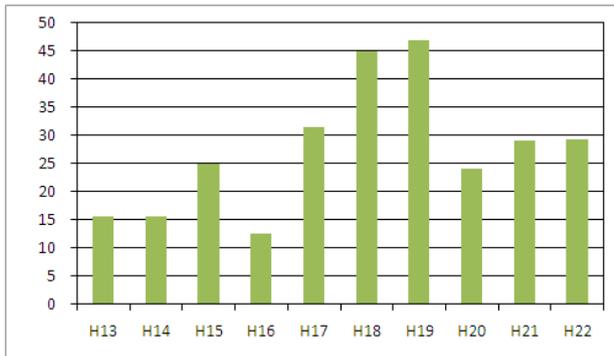


図1 年度別の農薬の検出率 (%)

表2 農薬が基準を超えて検出された検体

	農作物	農薬名	検出濃度 (ppm)	基準値 (ppm)
H18 5検体	水菜(きょうな)	フルバリネート	0.2	0.01
	水菜(きょうな)	フェリムゾン	0.02	0.01
	ねぎ	シラフルオフェン	3	0.05
	チンゲンサイ	ルフェヌロン	0.05	0.02
	しゅんぎく	インドキサカルブ	0.4	0.01
H19 4検体	こまつな	ルフェヌロン	0.04	0.02
	こまつな	ルフェヌロン	0.14	0.02
	ねぎ	E P N	0.87	0.1
	ねぎ	アセフェート	0.2	0.1
H22 2検体	こまつな	E P N	0.21	0.01
	白菜葉(その他のあぶらな科野菜)	E P N ダイアジノン	0.07 2.8	0.01 0.2

表3 農作物別の農薬の検出状況 (平成18-22年度)

分類	作物名	検体数	検出検体数	検出率 (%)	分類	作物名	検体数	検出検体数	検出率 (%)
米 (玄米)	米 (玄米)	26	16	62	野菜類 (つづき)	その他のなす科野菜	1	0	0
	小計	26	16	62		その他の野菜	7	1	14
野菜類	なす	41	12	29	小計	353	129	37	
	ねぎ	28	22	79	果実類	ぶどう	17	8	47
	きゅうり	28	10	36	なし	11	2	18	
	トマト	27	13	48	バナナ	10	2	20	
	こまつな	23	12	52	オレンジ	6	4	67	
	オクラ	15	3	20	かき	5	3	60	
	ほうれんそう	14	10	71	レモン	4	1	25	
	レタス	14	5	36	グレープフルーツ	3	3	100	
	きょうな	13	8	62	みかん	3	1	33	
	キャベツ	12	0	0	キウイ	3	0	0	
	たまねぎ	12	0	0	すいか	3	0	0	
	しゅんぎく	11	5	45	くり	3	0	0	
	アスパラガス	11	1	9	アボガド	2	0	0	
	ピーマン	10	3	30	なつみかん	2	0	0	
	だいこん	9	1	11	パイナップル	2	0	0	
	にら	6	3	50	びわ	2	0	0	
	ブロッコリー	6	1	17	もも	2	0	0	
	チンゲンサイ	5	4	80	すもも	1	1	100	
	かぼちゃ	5	0	0	マンゴー	1	1	100	
	にんじん	5	0	0	いちご	1	0	0	
	セロリ	4	3	75	うめ	1	0	0	
	みつば	4	2	50	りんご	1	0	0	
	未成熟いんげん	4	0	0	その他のかんきつ類果実	3	2	67	
	はくさい	3	3	100	その他の果実	9	3	33	
	だいこん類の葉	3	1	33	小計	95	31	33	
	しろうり	3	1	33	いも類	ばれいしょ	4	1	25
	パセリ	3	1	33	さといも	4	0	0	
	ごぼう	2	0	0	かんしょ	1	0	0	
	にんにく	2	0	0	小計	9	1	11	
	まくわうり	1	0	0	きのこ	しいたけ	8	0	0
	その他のあぶらな科野菜	8	2	25	その他のきのこ類	17	0	0	
	その他のうり科野菜	5	1	20	小計	25	0	0	
	その他のハーブ	5	0	0	豆類	そら豆	1	0	0
その他のせり科野菜	2	1	50	小計	1	0	0		
その他のきく科野菜	1	0	0	合計	509	177	35		

表 4 農薬種類別の検出状況（平成18～22年度）

農薬名	種類	検出数	検出された作物（括弧内は検出された検体数）
フルフェノクスロン	殺虫剤	43	ほうれんそう(7)、ねぎ(6)、ナス(5)、レタス(4)、こまつな(4)、きょうな(3)、しゅんぎく(2)、きゅうり(2)、セロリ(2)、トマト、にがうり、だいこんの葉、チンゲンサイ、みつば、ピーマン、その他のあぶらな科野菜、その他の野菜
クロチアニジン	殺虫剤	32	ねぎ(13)、いちじく(3)、なす(2)、きょうな(2)、こまつな(2)、かき(2)、玄米、チンゲンサイ、ぶどう、きゅうり、トマト、レタス、バナナ、その他のかんきつ類果実
チアメトキサム	殺虫剤	25	ねぎ(13)、いちじく(2)、かき(2)、バナナ(2)、チンゲンサイ、はくさい、きょうな、こまつな、ピーマン、なす
イミダクロプリド	殺虫剤	22	きゅうり(3)、ほうれんそう(2)、きょうな(2)、セロリ(2)、レタス(2)、なす、しろうり、チンゲンサイ、ねぎ、みつば、こまつな、しゅんぎく、オクラ、ピーマン、その他のせり科野菜、その他のかんきつ類果実
シベルメトリン	殺虫剤	14	ねぎ(6)、こまつな(3)、かき(2)、ほうれんそう、チンゲンサイ、にら
アセタミプリド	殺虫剤	13	にら(3)、レタス(2)、きゅうり、チンゲンサイ、トマト、こまつな、ほうれんそう、ぶどう、なす、しゅんぎく
フェリムゾン	殺菌剤	12	玄米(11)、きょうな
アセフェート	殺虫剤	8	ぶどう(3)、ほうれんそう、こまつな、ねぎ、ばれいしょ、ナス
チアベンダゾール	殺菌剤	8	オレンジ(4)、グレープフルーツ(2)、マンゴー、バナナ
ベルメトリン	殺虫剤	7	ねぎ、オクラ、トマト、きょうな、マンゴー、すもも、ピーマン
ルフェヌロン	殺虫剤	7	こまつな(2)、ナス、チンゲンサイ、トマト、ねぎ、ピーマン
インドキサカルブ	殺虫剤	6	しゅんぎく、ねぎ、レタス、ピーマン、なす、ブロッコリー
クロルピリホス	殺虫剤	5	バナナ(2)、オレンジ(2)、レモン
シアゾファミド	殺菌剤	5	こまつな(2)、なす、ぶどう、ねぎ
ピリダベン	殺虫剤	5	トマト(5)
メタラキシル	殺菌剤	5	きゅうり(4)、はくさい
メチダチオン	殺虫剤	5	グレープフルーツ、オレンジ、みかん、その他のかんきつ類果実(2)
イブロジオン	殺菌剤	4	トマト(2)、レタス、こまつな
トリシクラゾール	殺菌剤	4	玄米(3)、ほうれんそう
トルフェンピラド	殺虫剤	4	ねぎ(2)、トマト、なす
EPN	殺虫剤	3	ねぎ、こまつな、その他のあぶらな科野菜
シフルトリン	殺虫剤	3	ぶどう(3)
シフルフェナミド	殺菌剤	3	きゅうり、なす、トマト
シラフルオフエン	殺虫剤	3	ねぎ、きょうな、かき
イソキサチオン	殺虫剤	2	にら、しゅんぎく
オキサジキシル	殺菌剤	2	きょうな、ぶどう
クロマフェノジド	殺虫剤	2	オクラ、ねぎ
ジエトフェンカルブ	殺菌剤	2	トマト(2)
チアクロプリド	殺虫剤	2	トマト、なす
テブフェノジド	殺虫剤	2	玄米、その他のかんきつ類果実
フェンバレレート	殺虫剤	2	はくさい(2)
フサライド	殺菌剤	2	玄米(2)
ブプロフェジン	殺虫剤	2	トマト(2)
プロチオホス	殺虫剤	2	なし(2)
マラチオン	殺虫剤	2	パセリ、セロリ
メプロニル	殺菌剤	2	玄米(2)
アクリナトリン	殺虫剤	1	アスパラガス
クロルピリホスメチル	殺虫剤	1	なす
シハロトリン	殺虫剤	1	トマト
シマジン	除草剤	1	オレンジ
ジフェノコナゾール	殺菌剤	1	かき
ダイアジノン	殺虫剤	1	その他のあぶらな科野菜
チオベンカルブ	除草剤	1	しゅんぎく
テブコナゾール	殺菌剤	1	ねぎ
テフルトリン	殺虫剤	1	だいこん
トリアジメホン	殺菌剤	1	パセリ
ピリプロキシフェン	殺虫剤	1	なす
フェニトロチオン	殺虫剤	1	その他のかんきつ類果実
フルトラニル	殺菌剤	1	玄米
フルバリネート	殺虫剤	1	きょうな
プロピザミド	除草剤	1	こまつな
メタミドホス	殺虫剤	1	なす
メトキシフェノジド	殺虫剤	1	ピーマン
殺虫剤：231件		殺菌剤：53件	除草剤：3件
			合計：287件